

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-240191

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/10

(21)Application number : 05-029027

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 18.02.1993

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO

YAMADA YUTAKA

INOUE SADAHIRO

(54) WATER-BASED INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in jet stability in ink jet printers and the water and rub-off resistances of the resultant recorded images, comprising water, a colorant, water-soluble anionic polymer and water-soluble cationic polymer.

CONSTITUTION: This ink composition comprises (A) water (pref. with purity higher than ion-exchanged water), (B) pref. 0.1-10wt.%, based on the final composition, of a colorant, (C) a water-soluble anionic polymer (e.g. polyacrylic acid, styrene-acrylic acid copolymer) and (D) a water-soluble cationic polymer (e.g. polyaminesulfone, polyvinylamine). It is preferable that the pH value of this composition be brought to ≥ 10 using ammonia or a volatile basic compound salt.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240191

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月30日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 D 11/00 | P S Z | 7415-4 J | | |
| 11/10 | P T K | 7415-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-29027

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月18日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

(72)発明者 田林 勲

埼玉県久喜市中央 1 -15-73-713

(72)発明者 山田 豊

埼玉県浦和市太田窪 3 -17-19-502

(72)発明者 井上 定広

千葉県千葉市中央区神明町212- 1

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 水性インク組成物

(57)【要約】

【構成】 水、着色剤、水溶性のアニオン性重合体及び水溶性のカチオン性重合体を含有する水性インク組成物。インクのp Hが1 0以上である前述水性インク組成物。

【効果】 本発明の水性インク組成物によれば、インクジェットプリンターにおける噴射安定性を損なうことなく、記録画像の耐水性・耐摩耗性（耐久性）を著しく向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水、着色剤、水溶性のアニオン性重合体及び水溶性のカチオン性重合体を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【請求項 2】 インクの pH が 10 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は水性インクに関し、更に詳しくは、耐水性及び耐摩耗性（耐久性）に優れた水性インク、特に噴射安定性に優れたインクジェット記録用に適した水性インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のインクジェットプリンター用インクは、有機溶剤に油性染料を溶解した油性インクと、水に水溶性染料を溶解した水性インクに区分される。油性インクは耐水性に優れている反面、安全性、臭気、普通紙に対する印字の滲み等の問題がある為に、一般のインクジェット記録には水性インクが多く用いられる。

【0003】 水性インクに用いられる着色剤としては、水に分散もしくは溶解し得る顔料、染料が一般に提案されているが、インクジェット記録法は 10～200 ミクロンの微細なノズルからインクを噴射させる方式であるため、常にノズル目詰まりの危険があり、実際に用いられている着色剤の多くは、溶解安定性に優れた水溶性染料、中でも、アニオン性の直接染料及び酸性染料が用いられている。しかしながら、これらの染料は、水に対する溶解性と記録後の耐水性という、常に相反する問題を抱えている。

【0004】 一方、着色剤が顔料の場合でも、水性インクに用いられるバインダー樹脂が、耐水性を有するエマルジョンのような分散タイプの樹脂では、ノズル目詰まりが生じ易く、また水溶解タイプの樹脂では耐水性その他の耐久性が不十分という欠点を有している。

【0005】 インク組成物の改良により印刷物に耐水性を付与する方法としては、（1）特開昭 54-79728 号公報には、1 分子あたり 6 個以下の N 原子を有し、第 1 アミンを含まないポリアミンを含み、pH が 8 以下のアルカリ性のインク組成物が、（2）特開昭 5-120676 号公報には、1 分子あたり 7 個以上の N 原子を有し、第 1 窒素を含まないポリアミンを含み、pH が 8 以上のアルカリ性のインク組成物が、また、（3）特公昭 54-22337 号公報では水溶性染料と水溶性アニオン樹脂としてシェラックを含有し、インクの pH をアルカリ性にしたインクジェット記録用インクが、夫々提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記のインク組成物の改良によっても、信頼性や記録画像の耐水性あるいは耐久性が十分とは言えなかった。

【0007】 本発明が解決しようとする課題は、噴射安定性等の信頼性に優れ、記録画像の耐水性・耐摩擦性等の耐久性に優れた水性インク組成物、中でもインクジェット記録用水性インク組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の課題を解決するために、水、着色剤、水溶性のアニオン性重合体及び水溶性のカチオン性重合体を含有することを特徴とする水性インク組成物を提供する。

【0009】 上記水性インク組成物において、インクの pH が 10 以上である水性インク組成物であることがより好ましい。

【0010】 本発明の水性インク組成物に用いる水溶性のアニオン性重合体及び水溶性のカチオン性重合体は、分子量の制限はないが、信頼性の点から低分子量の重合体、即ち、3 分子以上から 1 万以下の分子量の範囲の重合体であるほうがより好ましい。

【0011】 水溶性のアニオン性重合体としては、ポリアクリル酸、セラック、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合体等の重合体の水可溶性塩があるが、これらに限られたものではない。

【0012】 水溶性のカチオン性重合体としては、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン-エピクロロヒドリン反応物、ポリアミド-ポリアミン樹脂、ポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂、カチオンデンプンまたはそれらの酸中和物等があるが、これらに限られたものではない。

【0013】 これら水溶性のアニオン性重合体と水溶性のカチオン性重合体は、一般にその両水溶液を混合した瞬間にゲル化を起こすが、溶液の pH をアルカリ性にすると溶解を始め、特に pH 10 以上にすると安定した溶解性が得られる。但し、水溶性のアニオン性重合体と水溶性のカチオン性重合体の組み合わせによっては、その溶解安定性を示す pH が異なるので、インク組成物の pH の設定には注意を要する。また、得られるインク皮膜の強度は、水溶性のアニオン性重合体と水溶性のカチオン性重合体の比率による影響があるため、各々の樹脂組み合わせにおいて最適比率に設定する必要がある。

【0014】 pH を強アルカリにするための化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミン；モルホリン、ピリジン、ピペリジン及びそれらの誘導体等の有機強塩基化合物が挙げられる。印刷後の耐水性を著しく高めるには、アンモニアや有機アミンなどの揮発性塩基性化合物塩が好ましい。これらのアルカリ性化合物は、上記アニオン性重合体の水可溶性塩形成にも使用可能であ

る。

【0015】本発明の水性インク組成物で用いるインク組成物の着色剤のうち、顔料は各種有機、無機顔料が使用可能であり、染料はアニオン性染料、カチオン性染料、分散染料等の各種染料が使用可能であるが、溶解安定性、信頼性の点からアニオン性染料が着色剤としてより好ましく、一般分類としては酸性染料、直接染料、反応性染料、分散染料、食品用色素、蛍光増白剤等の中から適宜選択できる。

【0016】具体的には、アニオン性染料のうち、酸性染料としては、例えば、C. I. アシッド ブラック 1、2、7、16、17、24、26、28、31、41、48、52、58、60、63、94、107、109、112、118、119、121、122、131、155、156；C. I. アシッド イエロー1、3、4、7、11、12、13、14、17、18、19、23、25、29、34、36、38、40、41、42、44、49、53、55、59、61、71、72、76、78、79、99、111、114、116、122、135、142、161、172；C. I. アシッド オレンジ7、8、10、19、20、24、28、33、41、45、51、56、64；C. I. アシッドレッド1、4、6、8、13、14、15、18、19、21、26、27、30、32、34、35、37、40、42、51、52、54、57、80、82、83、85、87、88、89、92、94、97、106、108、110、111、114、115、119、129、131、133、134、135、143、144、152、154、155、172、176、180、184、186、187、249、254、256、289、317、318；C. I. アシッド バイオレット7、11、15、34、35、41、43、49、51、75；C. I. アシッド ブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、49、51、53、55、56、59、62、78、80、81、83、90、92、93、102、104、111、113、117、120、124、126、138、145、167、171、175、183、229、234、236、249；C. I. アシッドグリーン3、9、12、16、19、20、25、27、41、44；C. I. アシッド ブラウン4、14等が挙げられる。

【0017】直接染料としては、例えば、C. I. ダイレクト ブラック2、4、9、11、14、17、19、22、27、32、36、38、41、48、49、51、56、62、71、74、75、77、78、80、105、106、107、108、112、113、117、132、146、154、168、171、194；C. I. ダイレクト イエロー1、2、

4、8、11、12、24、26、27、28、33、34、39、41、42、44、48、502、51、58、72、85、86、87、88、98、100、110、127、135、141、142、144；C. I. ダイレクト オレンジ6、8、10、26、29、41、49、51、102；C. I. ダイレクト レッド1、2、4、8、9、11、13、152、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、47、48、51、59、62、63、73、75、77、80、81、83、84、85、87、89、90、94、95、99、101、108、110、145、189、197、220、224、2252、226、227、230、250、254、256、257；C. I. ダイレクトバイオレット1、7、9、12、35、48、51、90、94；C. I. ダイレクトブルー1、2、6、8、15、22、25、34、69、70、71、72、75、76、78、80、81、82、83、86、90、98、106、108、110、120、123、158、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、218、236、237、239、246、258、287；C. I. ダイレクト グリーン1、6、8、28、33、37、63、64；C. I. ダイレクト ブラウン1A、2、6、25、27、44、58、95、100、101、106、112、173、194、195、209、210、211等が挙げられる。

【0018】反応性染料としては、例えば、C. I. リアクティブ ブラック1、3、5、6、8、12、14；C. I. リアクティブ イエロー1、2、3、13、14、15、17；C. I. リアクティブ オレンジ2、5、7、16、20、24；C. I. リアクティブ レッド6、7、11、12、15、17、21、23、24、35、36、42、63、66、84、184；C. I. リアクティブバイオレット2、4、5、8、9；C. I. リアクティブ ブルー2、5、7、12、13、14、15、17、18、19、20、21、25、27、28、37、38、40、41；C. I. リアクティブ グリーン5、7；C. I. リアクティブ ブラウン1、7、16等が挙げられる。

【0019】食用色素としては、例えば、C. I. フード ブラック1、2；C. I. フード イエロー2、4、5；C. I. フード レッド2、3、7、9、14、52、87、92、94、102、104、105、106；C. I. フード バイオレット2；C. I. フード ブルー1、2；C. I. フード グリーン2、3等が挙げられる。

【0020】一方、塩基性染料としては、例えば、C. I. ベイシックブラック2、8；C. I. ベイシック

イエロー 1、2、11、12、14、21、32、36；C. I. ベイシック オレンジ 2、15、21、22；C. I. ベイシック レッド 1、2、9、12、13、37；C. I. ベイシック バイオレット 1、3、7、10、14；C. I. ベイシック ブルー 1、3、5、7、9、24、25、26、28、29；C. I. ベイシック グリーン 1、4；C. I. ベイシック ブラウン 1、12 等が挙げられる。

【0021】顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛等の無機顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】これら着色剤は、単独若しくは複数の組合せが使用でき、インク組成物中の使用量は 0.1～10 重量%の範囲が望ましい。

【0023】その他、本発明の記録方法で使用するインク組成物は、従来から知られている水、乾燥防止剤、浸透剤、防腐防霉剤その他各種インク材料が使用可能であり、具体的には以下の通りである。

【0024】水は、染料の溶解安定性、重金属イオンによるノズル目詰まりを防止するために、イオン交換水以上の純度のものが好ましい。

【0025】水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール又はプロピレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-プロピルエーテル、イソブチルエーテル、n-ブチルエーテル、置換又は未置換のフェニルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルの如きグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンの如き多価アルコール類；エタノール、イソプロピルアルコールの

如き低級アルコール；N-メチル-2-ピロリドンの如きピロリドン類等が挙げられ、これらの水溶性有機溶剤は、単独若しくは複数を組み合わせて使用することができる。但し、本発明に使用し得る水溶性有機溶剤はこれらに限定されるものではない。

【0026】水、水溶性染料、水溶性有機溶剤、その他添加剤の添加量は、インクへの要求特性や、要求物性を考慮しながら適宜決定することができる。

【0027】

【作用】水溶性のアニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーを組み合わせると、高分子複塩を生成し、水や有機溶剤に不溶となり、かつ極めて強靱で密着性に優れた皮膜を形成する。本発明の水性インク組成物によれば、例えば、従来の公知技術にある反対のイオン性を有する染料とポリマーの組み合わせによる染料の不溶化現象と異なり、着色剤が上記高分子複塩に取り込まれる結果、従来にない優れた耐水性、耐溶剤性、耐摩耗性（耐久性）が得られる。

【0028】また、インクの pH を強アルカリ性にするにより、上記高分子複塩のイオン解離が促進され水可溶性となり、印刷後は空気中の炭酸ガスの吸収や、さらに揮発性塩基を用いた場合には塩基の揮発によって一層強靱な皮膜が形成される。

【0029】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0030】（実施例 1～5 及び比較例 1）表 1 に記載の各組成を配合した後、0.5 ミクロンメンブランフィルターで濾過を行ない、表 1 に記載の粘度及び pH を有するインクを得た。

【0031】

【表 1】

| 組 成 (重量部) | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ジョンクリル 67 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| レテン ME | 1 | 2 | 3 | 4 | 6.7 | |
| エタノール | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 | 20 |
| 28%アンモニア水 | 0.9 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 0.9 |
| ダイレクトブラック 19 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 水 | 残部 | 残部 | 残部 | 残部 | 残部 | 残部 |
| 合 計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 粘度 (cP) | 2.8 | 3.2 | 3.5 | 3.8 | 5.3 | 2.6 |
| pH | 9 | 11 | 11 | 11 | 12 | 9 |

【0032】表中、「ジョンクリル 67」はジョンソン 株式会社製スチレンアクリル酸共重合物、「レテン M

E」は大日本インキ化学工業株式会社製ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂である。

【0033】評価は次の通り行った。

【0034】安定性試験は、コンティニュアスプリンターを用いて100時間運転し、その時の噴射安定性を3段階（○・△・×）で評価した。耐水性は、コンティニュアスプリンターを用いてポリエチレンテレフタレート

に印字後、純水に1時間浸せきし、インク皮膜の剥離や色落ちの状態を3段階（○・△・×）で評価した。耐摩耗性は、同様に印字後乾いたガーゼで表面を擦り、3段階（○・△・×）で評価した。

【0035】結果を表2に示した。

【0036】

【表2】

| 組 成 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 噴射安定性 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 耐水性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 耐摩耗性 | △ | △ | ○ | ○ | ○ | × |

【0037】

【発明の効果】本発明の水、着色剤、水溶性のアニオン性重合体及び水溶性のカチオン性重合体を含有する水性インク組成物によれば、記録画像の耐水性、耐摩耗性

（耐久性）を向上させることができる。

【0038】さらにインクのpHが10以上である本発明の水性インク組成物は、優れた噴射安定性を示す。